

# 堅ロウ染料の合成に関する研究(第7報) クロランチン・ファストバイオレット4BLN系 染料の合成(その3)

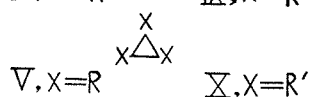
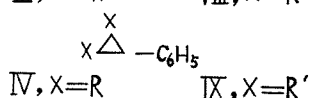
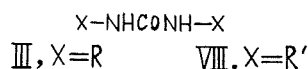
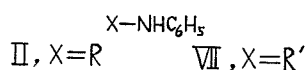
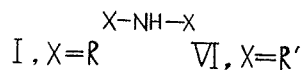
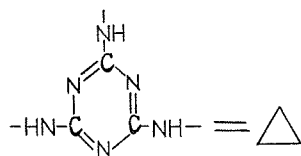
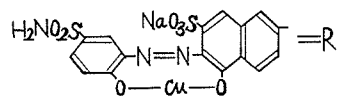
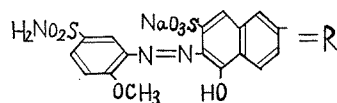
西 鉄之輔・後 藤 禎 二・安 部 行 太・松 田 弘

工 学 部 応 用 化 学 科

銅含有堅ロウ直接染料の1つであるクロランチン・ファストバイオレット4BLNは従来著者らの研究結果<sup>(1)</sup>により2-アミノフェノール-4-スルホンアミドをジアゾ成分としジ-J酸をカップリング成分としたアゾ染料の銅錯塩染料であることがわかっている。今回2-アミノアニソール-4-スルホンアミドをジアゾ成分としジ-J酸, フェニル-J酸, カルボニル-J酸, 2,4-ジ-J酸-6-フェニルアミノ-S-トリアジン, および2,4,6-トリ-J酸-S-トリアジンをそれぞれカップリング成分とした5種類(I~V)の0-オキシ-0'-メトキシアゾ染料を合成し, これらを銅錯塩化して相当する銅含有染料5種類(VI~X)を合成した。

このクロランチン・ファストバイオレット4BLN(染料VI)系銅含有染料(VI~X)は第6報<sup>(1)</sup>において2-アミノフェノール-4-スルホンアミドをジアゾ成分とし同一J酸誘導体をカップリング成分とした5種類の0,0'-ジオキシアゾ染料を銅錯塩化し合成したクロランチン・ファストバイオレット4BLN系銅含有染料とそれぞれ同一であることを確認した。

## 第 1 式

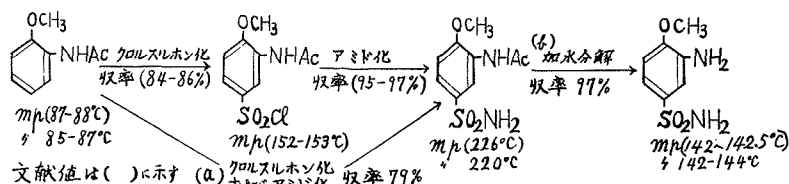


## 実 験 の 部

カップリング成分中フェニル-J酸は文献<sup>(2)</sup>に従い合成した。J酸, ジ-J酸およびカルボニル-J酸は日本化薬KK製造のものをナトリウム塩となした後再結晶による精製を行い使用した。ジアゾ成分の2-アミノアニソール-4-スルホンアミドは第2式の如き工程により

文献<sup>(3)</sup> <sup>(4)</sup> <sup>(5)</sup> <sup>(6)</sup> に従いアセト-0-アニシジットをクロルスルホン化し生成する、2-アセトアミノアニソール-4-スルホクロリッドを分離後、直ちに2-アセトアミノアニソール-4-スルホンアミドとなし、これを塩酸で加水分解して合成した。

## 第 2 式



### (1) 2-アミノアニソール-4-スルホンアミドの合成

アセト-0-アニシジットをクロルスルホン酸によってクロルスルホン化し<sup>(3)</sup> <sup>(4)</sup> 分離後ただちにアミド化した。すなわち アセト-0-アニシジット82.6g (0.5モル) を 500ml の三口フラスコに入れ直火で加熱溶融し、この溶融物をふりまぜてこれが冷却固化する時フラスコの下部の壁に分散付着させる。この三口フラスコを氷冷しておいてクロルスルホン酸 165ml (290g : 2.49モル) を滴下ロートより一度に注加、次にかくはんし冷却で 50°C 以下で固体を徐々に塩酸ガス発生の下に溶解させる。溶解が終れば水浴中で 50°C に温めて 3.5 時間反応させ冷却後、滴下ロートに移し、三口フラスコには氷 200g と水 100g を入れ氷水浴で冷却し、かくはん下に 40 分間に滴下する時 2-アセトアミノ-4-スルホニルクロリッドが析出してくる。これを吸引口過、水洗後ただちに 2 l の三口フラスコに移し、濃アンモニア水(28%)700ml と水 700ml を加えかくはんしながら徐々に加熱し 50°C にて反応させると粒状スルホニルクロリッドは結晶型の明かなアミドに変化して行く、1.5 時間後よく氷冷して吸引口過、水洗、乾燥すると 2-アセトアミノアニソール-4-スルホンアミドの 95.6g (収率79%) がえられる。mp. 218—220°C (水、アルコールより再結晶により mp. 221°C)。最後に加水分解で 2-アミノアニソール-4-スルホンアミドを合成した。すなわち精製 2-アセトアミノアニソール-4-スルホンアミド 50g を濃塩酸 28ml, 水 56ml を加え完全に溶解する迄 90°C に 1 時間、加熱、かくはんし更に 1 時間加熱を続けた後 20°C 迄冷却、黄かつ色の溶液に脱色炭 2g を加えて吸引口過した。口液に無水炭酸ナトリウム 28.5g をとかした溶液を静かにかくはんしながら加えて中和し、リトマス中性を確かめ、氷で充分冷却後、吸引口過、水洗、乾燥し mp. 141—144°C の 2-アミノアニソール-4-スルホンアミド 40.4g (収率97%) をえた。10 倍量のアルコールより再結晶し精製品 34.2g (収率82%) をえた。mp 142~144°C。

### (2) 染料 I の合成

2-アミノアニソール-4-スルホンアミド 4.1g (0.02モル)、水 40ml、濃塩酸 4.1ml (0.05モル) の溶液に氷 25g を入れかきまぜながら氷冷下に亜硝酸ナトリウム 1.5g (0.02モル) を水 40ml に溶かした溶液を滴下し 5°C にてジアゾ化を行った。このジアゾ化溶液をジ-J酸ナトリウム (純度90%) 5.6g (0.01モル)、水 80ml、無水炭酸ナトリウム 1.1g の溶液中に 7°C 以下で注加し、同温度に 2 時間、後徐々に温度を上げて 40~50°C となし 1 時間カップリングを行い、結晶酢酸ナトリウム 20g で塩析、口過、乾燥により粗製染料

10.4g (収率111%) をえた。精製にはこの染料を水 400ml に加熱溶解、温口過、結晶酢酸ナトリウム 40g で塩析、口過、乾燥により 6.7g (収率72%) の精製染料をえた。分析用には更に50倍量のアルコールと煮沸、温口過する操作を3回繰返した。

### (3) 染料Ⅱの合成

2-アミノアニソール-4-スルホンアミド 2.05g (0.01モル) のジアゾ化溶液 (水 40ml, 濃塩酸 2 ml, 亜硝酸ナトリウム 0.8g) をフェニル-J酸 3.3g (0.01モル), カセイソーダ 0.4g, 炭酸ナトリウム 1.6g, 水 40ml の溶液に注加し実験(2)と同様にカップリング後、酢酸ナトリウム 10g で塩析、粗製染料 6.5g (収率110%) をえた。精製には 650ml の水より結晶酢酸ナトリウム 20g で塩析して 4.7g (収率85%) の精製染料をえた。分析用には更に実験(2)と同様のアルコール処理をした。

### (4) 染料Ⅲの合成

2-アミノアニソール-4-スルホンアミド 2.05g (0.01モル) を実験(2)と同様にジアゾ化、カルボニル-J酸ナトリウム 3.7g (0.005モル), 炭酸ナトリウム 0.5g, 水 40ml の溶液中に注加し実験(2)と同様にカップリング後、酢酸ナトリウム 10g で塩析し粗製染料 8.7g をえた。精製には 850ml の水より酢酸ナトリウム 30g で塩析して 4.8g (収率98%) の精製染料をえた。分析用には更に実験(2)と同様に処理した。

### (5) 染料Ⅳおよび染料Ⅴの合成

2-アミノアニソール-4-スルホンアミドをジアゾ化、J酸にカップリングしたアゾ染料(ADと呼ぶ)を原料にして塩化シアヌル 1モルと AD 2モルおよびアニリン 1モルを縮合(染料Ⅳ)あるいは塩化シアヌル 1モルと AD 3モルを縮合(染料Ⅴ)して合成した。

AD の合成: 2-アミノアニソール-4-スルホンアミド 4.1g (0.02モル) を実験(2)と同様にジアゾ化、J酸(純度95%) 5.0g (0.02モル), カセイソーダ 0.8g, 炭酸ナトリウム 4.3g, 水 65ml の溶液中に注加、実験(2)と同様にカップリング後、冷却、析出染料を口過、乾燥して粗製染料 9.4g (収率99%) をえた。精製には水 300ml より再結晶し 5.6~6.3g の精製 AD をえた。再結晶母液より酢酸ナトリウム 15g による塩析で更に精製 AD 2.5g をえた。精製 AD の全収量 8.1~8.8g (収率76~82%)

染料Ⅳの合成: mp. 145°C の純塩化シアヌル 0.62g (1/300モル) の微粉末を水 50ml にケン濁させ 0~5°C にて強くかきまぜながら AD 1.58g (1/300モル), 水 120ml の溶液を滴下し同温度に2時間反応させた。次に 40~45°C に昇温し AD 1.58g, 炭酸ナトリウム 0.36g, 水 120ml の溶液を滴下し、同温度に5時間反応させた。更に 90~95°C に昇温しアニリン 0.35g を加え同温度に6時間反応させた。反応終了後炭酸ナトリウム 0.2g, 水 20ml の溶液を滴下し、温口過、冷却後析出した染料を口過、乾燥して精製染料 3.0g (収率80%) をえた。精製には 350ml の水より酢酸ナトリウム 10g で塩析し 2.7g (収率73%) の精製染料をえた。分析用には更に30倍量のアルコールと煮沸処理を5回繰返した。

染料Ⅴの合成: 純塩化シアヌル 0.62g (1/300モル) の微粉末を水 50ml にケン濁させ強くかきまぜながら AD 1.58g (1/300モル), 炭酸ナトリウム 0.2g, 水 120ml の溶液を3回滴下しそれぞれ 0~5°C (2時間), 40~45°C (5時間), 90~95°C (6時間) の3段階に反応させた。反応終了後炭酸ナトリウム 0.5g を加え、温口過、酢酸ナトリウム 15g で塩析し、口過、乾燥により粗製染料 4.6g (収率92.4%) をえた。精製には 300ml の水

より酢酸ナトリウム 10g で塩析して 3.7g (76%) をえた。分析用には実験 (2) と同様のアルコール処理を 5 回繰返した。

#### (6) 銅含有染料Ⅵ～Ⅹの合成

第 1 表の如く染料Ⅰ～Ⅴのそれぞれ 2.5～5g を水 130～190ml に溶解し、硫酸銅 1.8～3.6g (理論あるいは 10～30%過剰) の水 10～20ml 溶液と 28%アンモニア水 3～15ml モノエタノールアミン 2～4 ml の混合溶液を加え 90～95°C に加熱、かくはんし 10～15 時間銅錯塩化を行い、反応終了後炭酸ナトリウム 1～2g を加え温口過、(減圧濃縮、酢酸ナトリウムで塩析)、冷却、口過、水洗、乾燥により粗製銅含有染料 1.9～4g (77～93%) をえた。精製には 100～380ml の水に加熱溶解、温口過、(減圧濃縮)、酢酸ナトリウムで塩析、吸引口過、水洗、アルコール洗浄、乾燥して 1.6～4g (収率 64～89%) の精製染料をえた。分析用には更に実験 (2) と同様のアルコール処理をした。

第 1 表

原 料 染 料	〔Ⅰ〕	〔Ⅱ〕	〔Ⅲ〕	〔Ⅳ〕	〔Ⅴ〕
染料使用量 (g)	5	2.8	2.4	2.5	2.3
水使用量 (ml)	130	140	140	190	190
硫酸銅 (g)	3.6	1.3	2.0	1.8	1.9
28%アンモニア水 (ml)	15	7	8	3	3
モノエタノールアミン (ml)	—	—	—	2	4
反応時間 (hr)	10	10	10	15	15
減圧濃縮 (ml迄)	—	—	—	150	100
塩析用酢酸ナトリウム (g)	—	—	—	15	20
粗製銅含有染料収量 (g)	4.4	2.3	2.5	2.4	1.9
〃 収率 (%)	78	77	92	92	76
精製用水 (ml)	380	300	150	150	100
減圧濃縮 (ml迄)	200	—	—	—	50
塩析用酢酸ナトリウム (g)	20	30	15	15	10
精製銅含有染料収量 (g)	4.0	2.1	2.4	2.0	1.6
〃 収率 (%)	71	70	89	78	64
生成銅含有染料	〔Ⅵ〕	〔Ⅶ〕	〔Ⅷ〕	〔Ⅸ〕	〔Ⅹ〕

#### (7) 染料Ⅰ～Ⅴおよび銅含有染料Ⅵ～Ⅹの分析

第 2 表

染料	分 子 式	計 算 値		実 験 値	
		Na%	Cu%	Na%	Cu%
〔Ⅰ〕	$C_{34}H_{29}O_{14}N_7S_4Na_2$	4.93		4.95	
〔Ⅱ〕	$C_{23}H_{19}O_7N_4S_2Na$	4.18		4.12	
〔Ⅲ〕	$C_{35}H_{28}O_{15}N_4S_4Na_2$	4.72		4.88	
〔Ⅳ〕	$C_{43}H_{34}O_{14}N_{12}S_4Na_2$	4.11		4.20	
〔Ⅴ〕	$C_{54}H_{42}O_{21}N_{15}S_6Na_3$	4.62		4.25	

[VI]	$C_{32}H_{19}O_{14}N_7S_4Na_2Cu_2$	4.48	12.38	4.98	13.15
[VII]	$C_{22}H_{15}O_7N_4S_2NaCu$	3.84	10.62	4.04	11.12
[VIII]	$C_{33}H_{20}O_{15}N_8S_4Na_2Cu_2$	4.30	11.88	4.28	13.25
[IX]	$C_{41}H_{26}O_{14}N_{12}S_4Na_2Cu_2$	3.79	10.48	4.17	9.97
[X]	$C_{51}H_{30}O_{21}N_{15}S_6Na_3Cu_3$	4.22	11.65	4.64	10.82

## (8) 染料の一般的性質

ジ-J酸, フェニル-J酸, カルボニル-J酸, 2,4-ジ-J酸-6-フェニルアミノ-S-トリアジン, 2,4,6-トリ-J酸-S-トリアジンの5つのJ酸誘導体に2-アミノアニソール-4-スルホンアミドをカップリングしえた0-オキシ-0'-メトキシアゾ染料を銅錯塩化した5種類の銅含有染料の性質は第6報(1)記載の同じ5つのJ酸誘導体に2-アミノフェノール-4-スルホンアミドをカップリングしえた0,0'-ジオキシアゾ染料を銅錯塩化した5種類の銅含有染料の性質とはそれぞれ良く一致した。(第3表および第6報参照)

第 3 表

染料 性質(色)	I	II	III	IV	V	VI	VI'	VII	VIII	IX	X
1) 固 体	黒紫	赤	暗褐	橙赤	橙赤	黒紫○	黒紫○	黒○	黄緑○	紫紺○	黒紫
2) 水 溶 液	青紫	赤	赤	橙赤	橙赤	青紫	青紫	赤紫	石竹	赤	赤
3) 塩酸酸性	紫	褐	紫赤	赤	赤	紫	紫	赤紫	赤	赤紫	橙赤
4) 濃 塩 酸	紫	赤紫	紫	赤紫	紫赤	暗緑	暗緑	褐	褐	茶褐	茶褐
5) 濃 硫 酸	赤紫	赤紫	赤	赤紫	赤紫	赤紫	赤紫	赤	石竹	石竹	赤
6) 同上 希釈	紫	赤紫	赤	暗赤	赤褐	赤紫	赤紫	赤褐	石竹	橙	赤橙
7) ソーダ溶液	青紫△	赤紫△	赤△	橙赤△	橙赤△	青紫△	青紫△	赤紫	石竹△	赤△	橙赤△
8) 50%NaOH	暗紫	赤	暗紫	淡紫	褐	赤	赤	赤紫	赤紫	赤	紫赤
9) 同上 希釈	赤紫	黄橙	紫赤	橙赤	橙赤	紫	紫	赤	赤紫	赤	紫赤
10) アルコール	難溶	可溶	難溶	可溶	可溶	難溶	難溶	可溶	難溶	難溶	難溶
11) 木 綿 染	石竹	紫赤	橙	赤	赤	青紫	青紫	紫	赤紫	赤紫	赤紫
12) 絹 染	暗赤	赤	橙	橙赤	橙赤	青紫	青紫	暗紫	紫	赤紫	赤紫

VI'はクロランチン・ファストバイオレット4BLN, ○印は金属光沢 2) 0.15%溶液 3) 沈殿  
4) 不溶固体 6) 沈殿 7) 0.15%溶液 5 ml に 5 N炭酸ソーダ溶液 0.5ml を加え時 △ 印沈殿析出

## (9) 染料の堅ロウ度 (JIS, K4002)

堅ロウ度も今回合成した5種類の銅含有染料と第6報記載の5種類の銅含有染料はそれぞれ良く一致した。(第4表および第6報参照)

第 4 表

堅ロウ度 繊維 染料	水 洗			洗 タ ク			日 光		
	絹	人 絹	木 綿	絹	人 絹	木 綿	絹	人 絹	木 綿
I	4	4	4	4	4	4	3	2	2
II	3-4	3-4	3-4	3-4	3-4	3-4	5	4	3
III	4	4	4	4	4	4	4	3	2
IV	4-3	4-3	4-3	4-3	4-3	4-3	3	3	2
V	3-4	3-4	3-4	3-4	3-4	3-4	3	3	2
VI	4	4	4-3	4	4	4-3	7	6	6
VI'	4	4	4-3	4	4	4-3	7	6	6
VII	4-3	4-3	4-3	3	3	3	7	5	4
VIII	4	4	4	4	4	4	7	7	7
IX	4-5	4-5	4-5	5-4	5-4	4	7	7	7
X	5	5	4	5	5	4	7	7	7

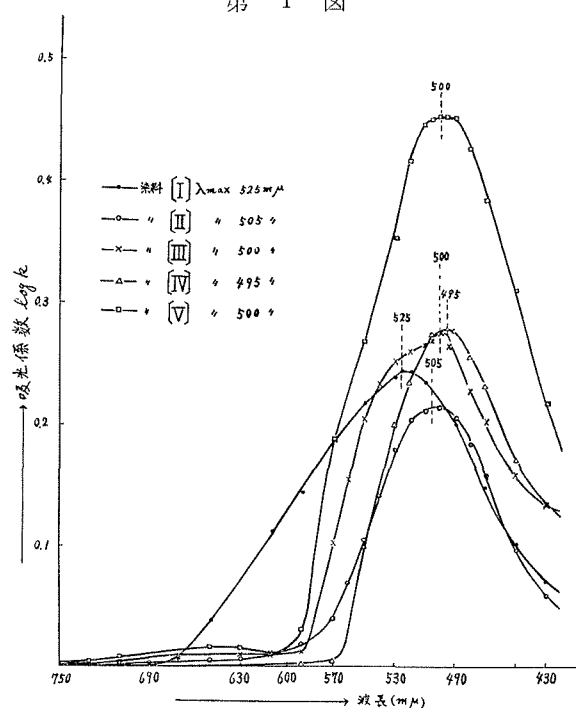
## (10) 染料の吸収曲線

$5 \times 10^{-6}$  モル濃度の染料溶液を用いて島津製分光光度計で測定し求めた吸収曲線は第1図および第2図の如くなった。銅含有の場合、今回合成した5種類の染料の吸収曲線(第2図)は第6報の5種類の染料の吸収曲線と良く一致し又吸収極大の波長(染料Ⅵ  $550m\mu$ , 染料Ⅶ  $530m\mu$ , 染料Ⅷ  $515m\mu$ , 染料Ⅸ  $530m\mu$ , 染料Ⅹ  $515m\mu$ )もそれぞれ同一で同じ染料である事を確認した。

(11) 銅含有染料Ⅵの還元分解生成物中より2-アミノフェノール-4-スルホンアミドの分離確認

ジ-J酸など5つのJ酸誘導体にそれぞれ2-アミノフェノール-4-スルホンアミドと2-アミノアニソール-4-スルホンアミドをカップリングし合

第 1 図



成した各々5種類の0,0'-ジ  
オキシアゾ染料および0-オ  
キシ-0'-メトキシアゾ染料を  
銅錯塩化した各々5種類の染  
料はそれぞれ同一である事を  
実験(8),(9),(10)により  
知った。更にこの事を確認す  
るため染料Ⅵを還元シクロラ  
ンチン・ファストバイオレット  
4BLN(2-アミノフェ  
ノール-4-スルホンアミド→ジ  
-J酸の銅錯塩)の還元により  
えた生成物<sup>(1)(7)</sup>と同一の2-  
アミノフェノール-4-スルホ  
ンアミドおよび6,6'-ジアミ  
ノ-J酸を分離確認した。

すなわち精製染料Ⅵ, 5.5gを水50mlに煮沸水浴上で加熱, かくはんしながら塩化第一  
スズ8gの濃塩酸20ml溶液を注加, 約1時間還元を行い生成した沈殿をろ過, 水洗, 乾  
燥により2.5gの6,6'-ジアミノ-J酸がえられた。ろ液と洗浄液は電解によりスズを  
回収(3.5g, 回収率95%)除去後4~5mlまで炭酸ガス気流中, 減圧下に濃縮, 冷却後  
析出する結晶をろ過, 乾燥により分解点250°Cの2-アミノフェノール-4-スルホンアミ  
ドの塩酸塩2gをえた。この塩を炭酸ナトリウム溶液で遊離アミンとなし, 蒸発乾固後,  
無水アルコールに煮沸溶出, アルコール溶液を濃縮, 冷却により1.5gの結晶をえた。ア  
ルコールより再結晶しmp. 195~197°Cのアミンをえた。合成2-アミノフェノール-4-  
スルホンアミド, mp. 198°Cの試料と混融試験にて融点降下を認めなかった。以上の実験  
結果より2-アミノアニソール-4-スルホンアミドを用いた0-オキシ-0'-メトキシアゾ染料  
は銅錯塩化中に脱メチル化を起し, 2-アミノフェノール-4-スルホンアミドを用いた0,0'-  
ジオキシアゾ染料の銅錯塩化によりえられる染料と同一構造の染料となる事を知った。

## 総 括

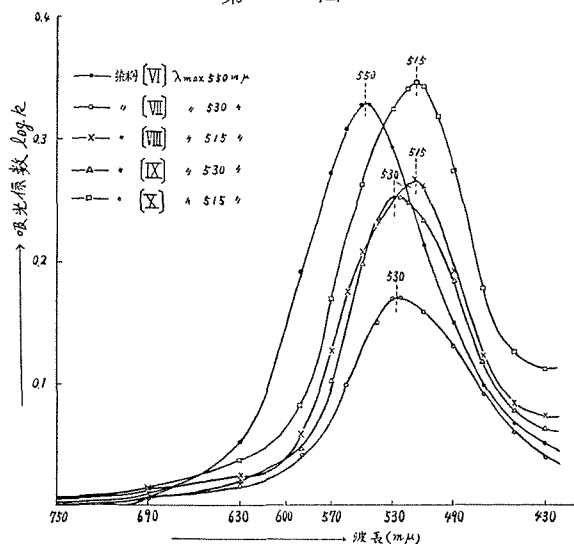
(1) アセト-0-アニシジットよりクロルスルホン化, アミド化, 加水分解により好収  
率, 容易に2-アミノアニソール-4-スルホンアミドを合成した。

(2) 2-アミノアニソール-4-スルホンアミドをジアゾ成分とし, ジ-J酸など5つのJ酸  
誘導体をカップリング成分とした5種類の0-オキシ-0'-メトキシアゾ染料(I~V)を合  
成した。これ等は銅アンモニア溶液で加熱処理すると脱メチル化を起し銅含有染料(Ⅵ~  
X)がえられる。

(3) 銅錯塩化により水洗, 洗タク, 日光堅ロウ度が良くなった。又吸収極大は長波長  
側に15~30mμ移動して深色効果を示した。

(4) 今回合成した0-オキシ-0'-メトキシアゾ染料(I~V)と2-アミノフェノール  
-4-スルホンアミドをジアゾ成分とし, 同じ5つのJ酸誘導体をカップリング成分とした5

第 2 図



種類の 0,0'-ジオキシアゾ染料を比較した場合、吸収極大は等しいか  $5 \sim 10 m\mu$  短波長側に移動し、ヒドロキシル基のメチル化は浅色効果を示した。又洗タク堅ロウ度は改善されるが水洗および日光堅ロウ度は少し低下を認めた。

(5) 今回合成した5種類の銅含有染料は 2-アミノフェノール-4-スルホンアミドをジアゾ成分と同じJ酸誘導体類をカップリング成分とした 0,0'-ジオキシアゾ染料を銅錯塩化した5種類の銅含有染料とそれぞれ一般的性質、吸収曲線、吸収極大、堅ロウ度など良く一致し、それぞれ同一構造の染料である事を確認した。

(6) 銅含有染料の1つ染料M（クロランチン・ファストバイオレット4 BLN と同一）を還元分解し、その生成物中より 2-アミノフェノール-4-スルホンアミドを分離確認した。

昭和36年10月7日、日本化学会東北地方大会（米沢）講演

附記、薬品の寄贈を受けた日本化薬K.K. および日東理化学研究所に感謝の意を表する。

（昭和37年8月31日受理）

## 文 献

- (1) 西，後藤，安部，山大紀要（工学）7，81（1961）
- (2) 西，池内，工化，47，80（1944）
- (3) R. Child, J. Chem. Soc., 718（1932）
- (4) 細田，理論製造染料化学（技報堂），653（1957）
- (5) L. F. Fieser, "Experiments in Organic Chemistry", 3rd. Editions（丸善），152（1957）
- (6) R. Adams, P. H. Long and A. J. Johanson, J. Am. Chem. Soc., 61, 2342（1939）
- (7) 西，工化，44，216（1941）



Studies on the Synthesis of Fast Dyestuff (VII)  
The Synthesis of Direct Dyes  
in the Chlorantine Fast Violet  
4BLN Series (Part 3)

Tetsunosuke NISHI, Teiji GOTO, Yukio ABE and Hiroshi  
MATSUDA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering

In previous communication VI, it was shown that the commercial Chlorantine Fast Violet 4BLN was identical with the copper-complex of the azodyes (2-aminophenol-4-sulphonamide  $\rightarrow$  di-J-acid). In the present work, the authors prepared five direct dyes in the Chlorantine Fast Violet 4BLN series by coupling diazotized 2-aminoanisole-4-sulphonamide with di-J-acid, phenyl-J-acid, carbonyl-J-acid, 2,4-di-J-acid-6-phenylamino-s-triazine and 2,4,6-tri-J-acid-s-triazine followed by conversion of the coupled products into the corresponding copper-complexes.

From the results of examination of these dyes, it was concluded that the copper-containing direct dyes in the Chlorantine Fast Violet 4BLN series from 2-aminoanisole-4-sulphonamide, was identical with the corresponding copper-containing direct dyes from 2-aminophenol-4-sulphonamide and the same J-acid derivatives.